

28/5/17

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004269029

WPI Acc No: 1985-095907/\*198516\*

XRAM Acc No: C85-041569

XRPX Acc No: N85-071773

Image forming method - by reacting coupler giving magenta dye image with high fastness and max. density

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

<b>JP 60043659</b>	A	19850308	JP 83151354	A	19830819	198516 B
--------------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

JP 91065530	B	19911014	JP 83151354	A	19830819	199145
-------------	---	----------	-------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): JP 83151354 A 19830819

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 60043659	A		24		
-------------	---	--	----	--	--

Abstract (Basic): JP 60043659 A

Method comprises reacting a coupler of formula (I) with oxidn. prod. of aromatic prim. amine developer: (X is H or coupling eliminable gp.; and R1-R3 are each H or a substit.; or (I) may form bis-body or body of higher order through R1, R2, R3 or X).

R1-R3 are pref. halogen, alkyl, aryl, heterocyclyl, cyano, alkoxy, aryloxy, heterocyclyloxy, acyloxy, carbamoyloxy, silyloxy, sulphonyloxy, acylamino, anilino, ureido, imido, sulphamoylamino, carbamoylamino, alkylthio, arylthio, heterocyclylthio, alkoxycarbonylamino, aryloxycarbonylamino, sulphonamido, carbamoyl, acyl, sulphamoyl, sulphonyl, sulphinyl, alkoxycarbonyl and aryloxycarbonyl. When (I) forms bis-body or polymer through R1, R2, R3 or X, R1-R3 is (substd. alkylene (e.g. methylene, ethylene, 1,10-decylene, -CH2CH2 -O-CH2CH2-, etc.), (substd.) phenylene (e.g. 1,4-phenylene, 1,3-phenylene, 2,5-dimethyl-1,4-phenylene, 2,5-dichloro-1,4-phenylene, etc.).

ADVANTAGE - Method provides magenta dye image having high fastness and high max. density at high speed with high colour reproducibility.


(I) can be prepd. with ease.

0/1

Title Terms: IMAGE; FORMING; METHOD; REACT; COUPLE; MAGENTA; DYE; IMAGE; HIGH; FAST; MAXIMUM; DENSITY

Derwent Class: E23; G06; P83

International Patent Class (Additional): C07D-487/04; G03C-007/38



File Segment: CPI; EngPI

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-43659

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)3月8日

G 03 C 7/38  
// C 07 D 487/04

1 3 6

7265-2H  
8115-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全24頁)

⑭ 発明の名称 カラー画像形成方法

⑰ 特 願 昭58-151354

⑱ 出 願 昭58(1983)8月19日

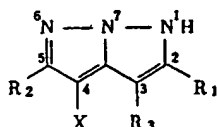
⑲ 発 明 者 川 岸 俊 雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 佐 藤 忠 久 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 古 舘 信 生 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地  
 会社

## 明 細 書

1. 発明の名称 カラー画像形成方法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主薬の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を用いたカラー画像形成方法。



一般式 (I)

但し、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子または置換基を表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>またはXで2個体以上の多量体を形成してもよい。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプ

ラーであるノ-H-ピラゾロ(ノ、ノ-b)-ピラゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族ノ級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはノ-ピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどノ-ピラゾロン類であつた。

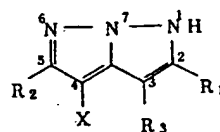
しかしながらノ-ピラゾロン系カプラーが形成される色素は、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在して色にゴりの原因となつていたり、光、熱に対する堅牢性についても比較的優れてはいるものの未だ十分満足できるレベルのも

のではない。

本発明の発明者は、 $\beta$ -ピラゾロン系カプラーの問題を改良すべく、新しいマゼンタ発色を示す骨核を探索した結果、可視領域には副吸収を示めさず、色像の経年性の高い、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがって本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。

前記の目的は

下記一般式(I)で表わされるカプラーを芳香族一級アミン現像主剤の酸化生成物と反応させることを特徴とするハロゲン化銀を用いたカラー画像形成方法により達成された。



一般式(I)

但し、式中、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素原子または置換基を表わし、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(I)において好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルフアモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルフアモイル基、スルホニル基、スル

フィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくはイオウ原子を介してカップリング位に炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わす。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ またはXは2価の基となりビス体を形成してもよい。

また一般式(I)であらわされるカプラー基がポリマーの主鎖または側鎖に存在するポリマーカプラーの形でもよく、特に一般式であらわされる部分を有するビニル単量体から導かれるポリマーは好ましく、この場合 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、Xがビニル基をあらわすか、連結基をあらわす。

さらに詳しくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は各々水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、 $3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基$ 、アリル基、 $2$ -ドデシルオキシエチル基、 $3$ -フェノキシプロピル基、 $2$ -ヘキシルス

ルホニル-エチル基、シクロペンチル基、ベンジル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、 $4$ - $n$ -ブチルフェニル基、 $2,4$ -ジ- $n$ -アミルフェニル基、 $4$ -テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、 $2$ -フリル基、 $2$ -チエニル基、 $2$ -ピリミジニル基、 $2$ -ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、 $2$ -メトキシエトキシ基、 $2$ -ドデシルオキシエトキシ基、 $2$ -メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、 $2$ -メチルフェノキシ基、 $4$ - $n$ -ブチルフェノキシ基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、 $2$ -ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基等)、カルバモイルオキシ基(例えば、 $N$ -フェニルカルバモイルオキシ基、 $N$ -エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えば、 $2$ -ドデシルスルホニルオキシ基、等)アシルアミノ

基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 $\alpha$ -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 $\gamma$ -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 $\alpha$ -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-( $\alpha$ -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、等)、イミド基(例えば、N-スクシノイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、

等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-*tert*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、等)アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-5-*tert*-ブチ

ルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタンスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチ

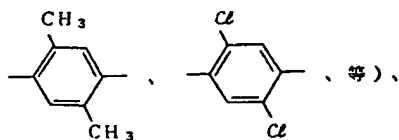
ルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3-ペンタデシルオキシカルボニル基、等)を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、2,4-ジクロロベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ピルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、4-メタンスルホニルフェノキシ基、 $\alpha$ -ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼン

スルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ペプタフルオロブタンアミド基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルクレイド基、N, N-ジエチルスルファモノイルアミノ基、ノビペリジル基、5, 5-ジメチル-2, 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノベンジル-エトキシ-3-ヒダントニル基、2N-1, ノジオキソ-3(2H)-オキソ-1, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-1, 2-ジヒドロ-ノビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチル-1, 2, 4-トリアゾール-ノイル、5-または6-プロモ-ベンゾトリアゾール-ノイル、5-メチル-1, 2, 3, 4-トリアゾール-ノイル基、ベンズイミダゾリル基、3-ベンジル-ノヒダントニル基、ノベンジル-5-ヘキサデシルオキシ-3-ヒダントニル基、5-メチル-ノテトラゾリル基、等)、アリールアゾ基(例えば、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビ

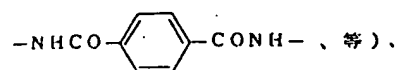
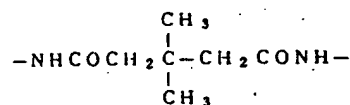
ロイルアミノフェニルアゾ基、2-ナフチルアゾ基、3-メチル-4-ヒドロキシフェニルアゾ基、等)、イオウ原子で連結する基(例えば、フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-ノオクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホンルフェニルチオ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、2-プトキシフェニルチオ基、2-(2-ヘキサンスルホンルエチル)-5-tert-オクチルフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、ノエトキシカルボニルトリデシルチオ基、5-フェニル-2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ニドデシルチオ-5-チオフェニルチオ基、2-フェニル-3-ニドデシル-1, 2, 4-トリアゾリル-5-チオ基、等)を要する。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>またはXが2価の基となつてビス体を形成する場合、好ましくはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は置換または無置換のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1, 10-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 等)、置換ま

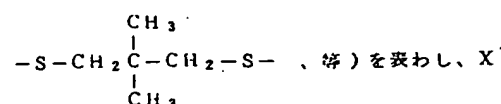
たは無置換のフェニレン基(例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、



-NHCO-R<sub>2</sub>-CONH-基(R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば-NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH-,

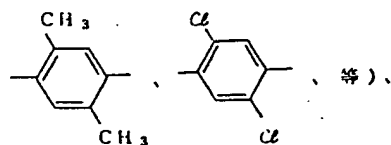


-S-R<sub>2</sub>-S-基(R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-,

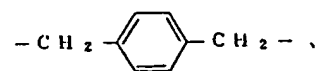


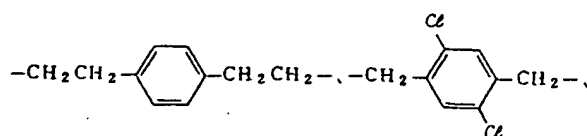
は上記1価の基を適当なところで2価の基にしたものを要する。

一般式(I)であらわされるものがビニル単量体に含まれる場合のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Xであらわされる連結基は、アルキレン基(置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1, 10-デシレン基、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 等)、フェニレン基(置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、



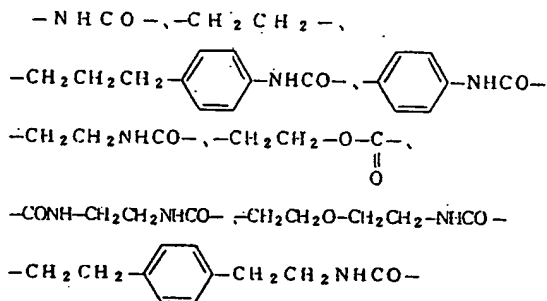
-NHCO-, -CONH-, -O-, -OCO-およびアラルキレン基(例えば、





等)から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。



なおビニル基は一般式(I)であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を被す。

ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は2種以上を一括に使用することもできる。例えばn-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン様不飽和単量体は形成される共

一般式(I)であらわされるものを含む単量体は芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共重合ポリマーを作つてもよい。

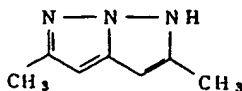
芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、α-クロロアクリル酸、α-アルファクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、1-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクタールアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートおよびβ-ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、

重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可溶性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

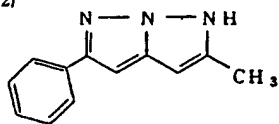
本発明に用いられるポリマーカプラーは水溶性のもので、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラテックスが好ましい。

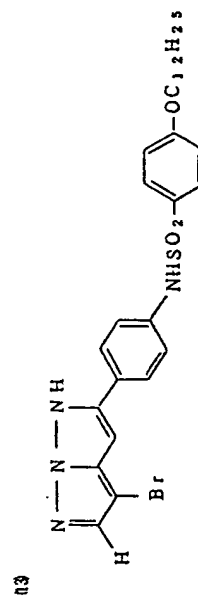
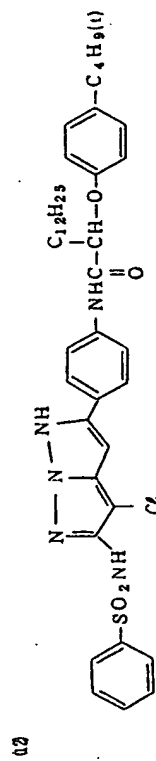
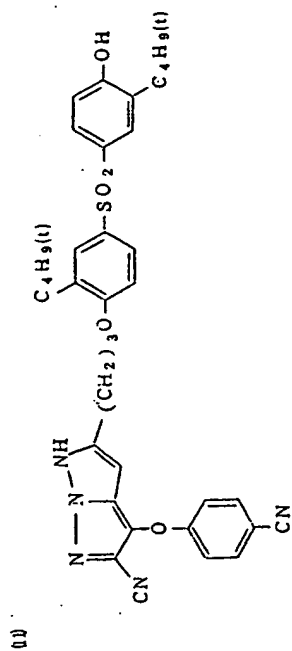
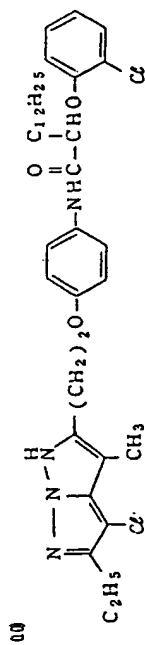
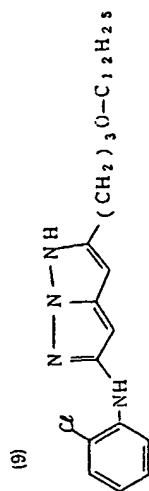
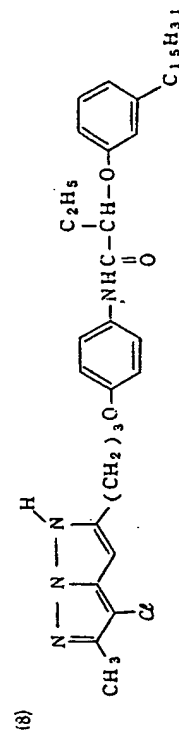
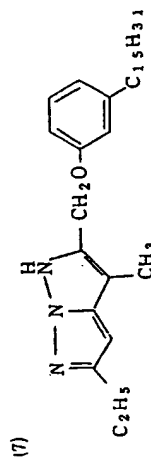
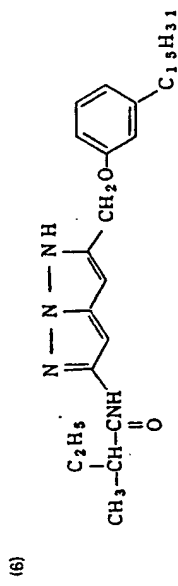
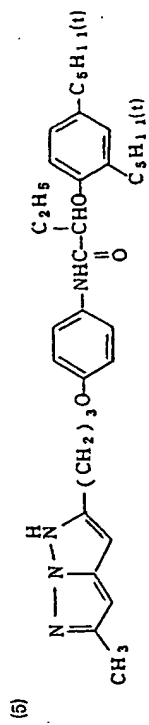
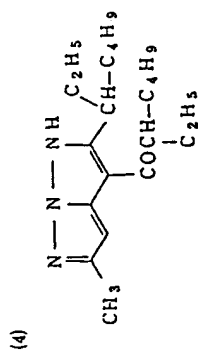
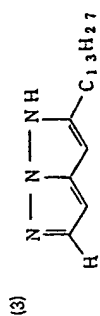
本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーおよびこれらのビニル単量体の具体例を示すが、これらによつて限定されるものではない。

(1)

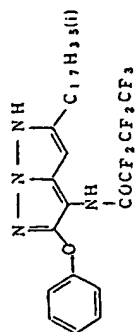


(2)

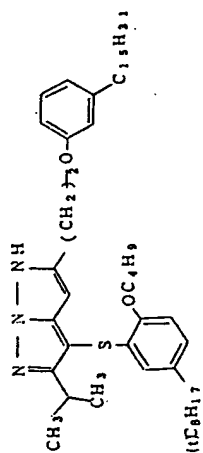




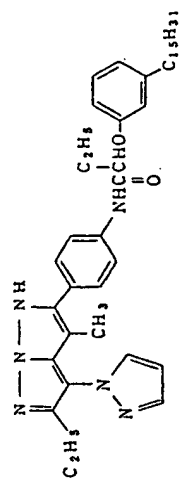
08



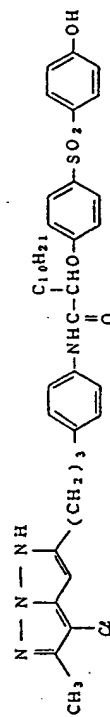
09



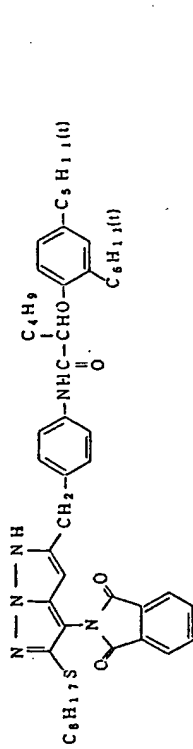
01



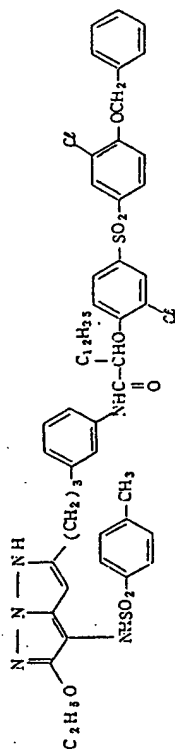
02



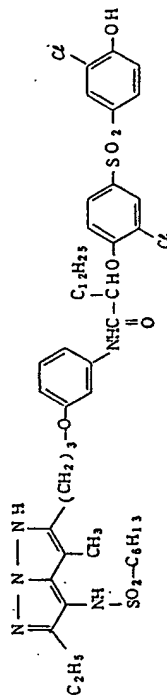
00



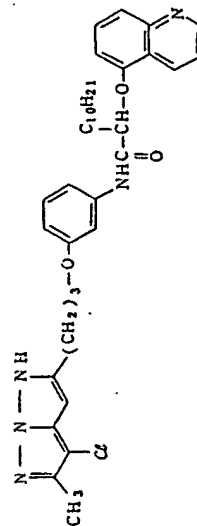
03

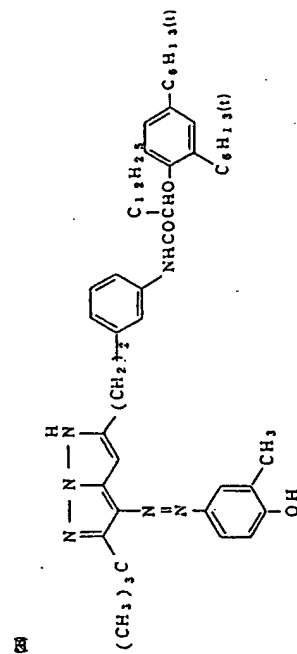
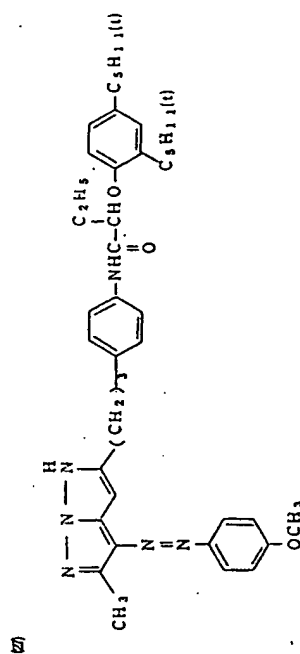
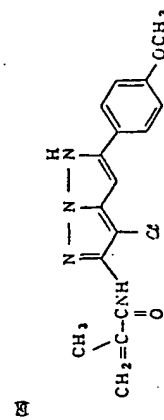
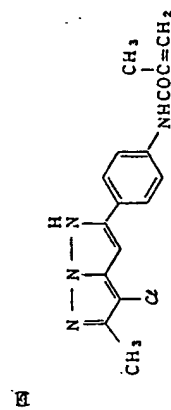
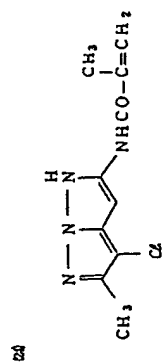
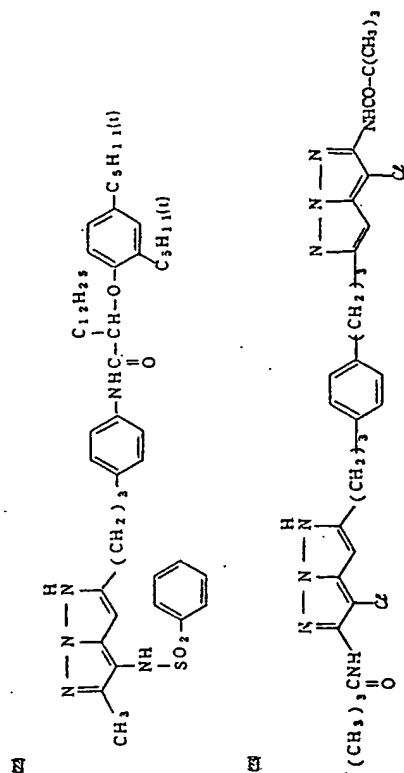


04



07

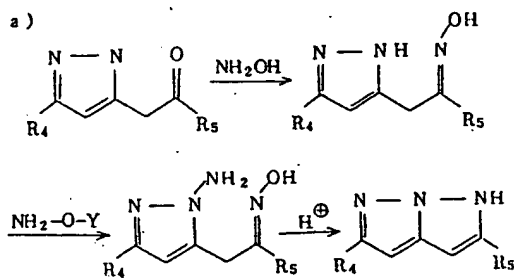




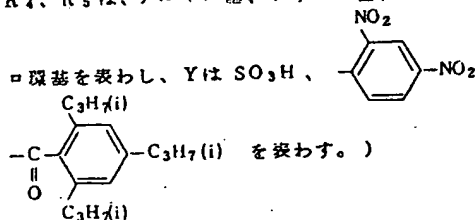
本発明のカプラーは一般的に下記に示す方法で合成することができる。

### 1. 骨核合成

a)

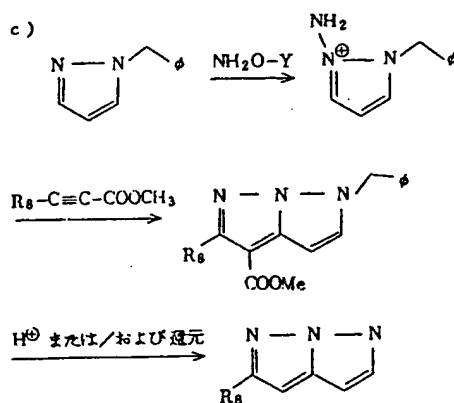


(R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、YはSO<sub>3</sub>H、



記と同様の意味を表わす。)

c)

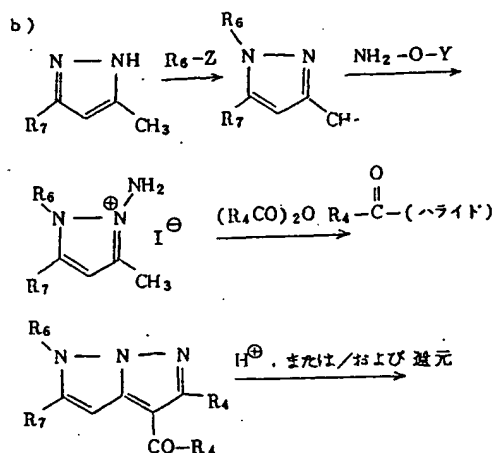


(R<sub>8</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、等を表わし、Yは上記と同様の意味を表わす。)

### 2. ポリマーカプラー合成

ポリマーカプラーの合成法は例えば溶液重合および乳化重合があるが、まず溶液重合については米国特許3,451,820号、特開昭58-28745号に記載の方法で合成でき、一般式(I)

b)



(R<sub>6</sub>は、アシル基、ベンジル基、シリル基等の保護基を表わし、R<sub>7</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、等を表わし、R<sub>4</sub>、Yは上

であらわされる部分を含む単量体カプラーと非発色性エチレン様単量体(例えばアクリル酸、α-クロロアクリル酸、メタクリル酸のようなアクリル酸またはそのアクリル酸から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、等)に溶解または混合し、適当な温度(30~100℃位)重合開始(物理的作用として、紫外線、高エネルギー放射等による化学的作用としてパーオキシフェート、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)することができる。重合反応終了後、有機溶媒への押出、凝縮、あるいは水への注加によつて重合体を単離することができる。また乳化重合法については米国特許3,370,952号に記載の方法で合成することができる。

## 3. カップリング離脱基の導入法

## (1) 酸素原子を連結する方法

本発明の4当量母核カプラー、/H-ピラゾロ(1,5-b)ピラゾール型カプラーを実施例/に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体をp-b-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還元で、4-ヒドロキシ-/H-ピラゾロ(1,5-b)ピラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許3,926,631号、特開昭57-70817号参照)

## (2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,391号に記載されているように適当なニトロ化剤でカップリング活性位をニトロ化し、それを適等な方法で還元(例えば、p-d-炭素等

を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法)し、4-アミノ-/H-ピラゾロ(1,5-b)ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち;適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモスクシンイミド等によつて4位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビシクロ(2,2,2)オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、4位に窒素原子で連結したカプラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、4位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6 $\pi$ または10 $\pi$ 電子系芳香族窒素ヘテロ環を4位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されている

ように前記第2の方法で合成した4-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6 $\pi$ または10 $\pi$ 電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ Cで無触媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリドン、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ で加熱することによつて4位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環を導入することができる。

## (3) イオウ原子を連結する方法

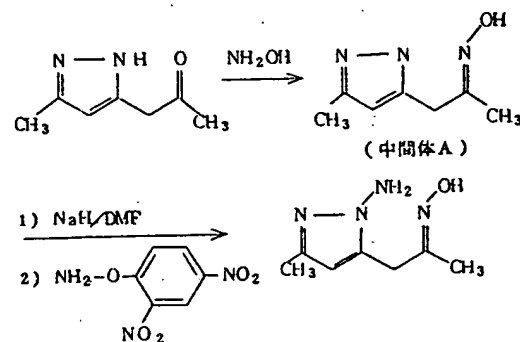
芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカプラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量/H-ピラゾロ(1,5-b)ピラゾール系カプラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を4位に導入する方法としては米国

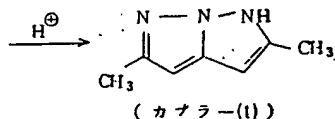
特許4,264,723号記載の方法、すなわちカプラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)インチオ尿素、塩酸塩(または臭素塩酸)によつて工程で合成する方法とが有効である。

## 合成例1(例示カプラー(1))

2,5-ジメチル-/H-ピラゾロ(1,5-b)ピラゾールの合成

(合成スキーム)





## a) 中間体Aの合成

3-(2-オキシプロピル)-5-メチルピラゾール(2,6-ジメチル-7-ピロンと脱水ヒドラジンを反応させ、3-(2-ヒドラジノ)-5-メチルピラゾールを定量的に得た後、これを、耐性水溶液中、亜硝酸ナトリウムと反応させて、定量的に2-オキシプロピル誘導体に変換。参考文献 R.G. Jones and M.J. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4048 (1953), R.N. Castle and M. Onoda, *J. Org. Chem.*, **26**, 4465 (1961), 9.5gと塩酸ヒドロキシルアミン9.5gをエタノール60mlに加えた。これに水酸化ナトリウム8.2gの水溶液(60ml)を滴下したのち、4時間加熱還流した。減圧濃縮してエタノールを除いたのち、酢エチで抽出した(50ml×3)。酢エチ

酢酸エチルで抽出した(30ml×3)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾そうしたのち、濃縮し、シリカゲルカラムクロマト(20g、ヘキサン：酢酸エチル=2：1)で分取し30mgの固体を得た。

元素分析	理論値	H (6.71%)
(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> =135.17)		C (62.20%)
		N (31.09%)
実験値		H (6.70%)
		C (62.31%)
		N (31.11%)

重クロロホルム中のNMRスペクトルは5.8δ (br. / H) ppm, 3.54 (d, 2H, J=1.4 Hz) ppm, 2.54 (s, 6H) ppmで、メチレン構造をとっている事を示している。

## 合成例2(例示カプラー(2))

1-H-4-クロロ-5-メチル-2-(3-(4-(2-(4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ)ドデカンアミド)フェニル

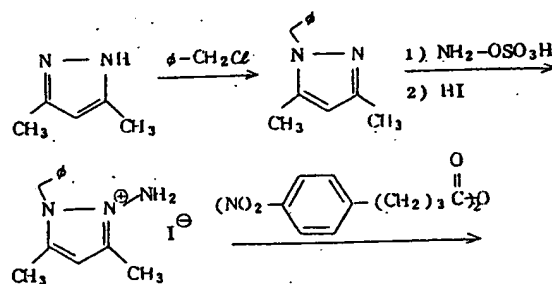
層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥のち、濃縮し11gの油状粗生成物を得た。

## b) カプラー(1)の合成

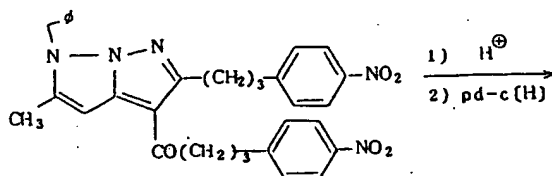
3-(2-オキシプロピル)-5-メチルピラゾール0.92gをDMF 8mlに溶かし窒素気流下に0°Cに冷却する。これに水酸化ナトリウム(60% in mineral oil) 0.24gを加え、0°Cで10分間、さらに室温で10分間かくはんした。これにO-(2,4-ジニトロフェニル)ヒドロキシルアミン1.2gを加え、室温で10分間かくはんした。これを飽和食塩水50mlに注ぎ、酢酸エチル抽出した(50ml×3)。酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウム上で乾そうしたのち、濃縮し、シリカゲルカラムクロマト(30g, CHCl<sub>3</sub>:MeOH=30:1)で分取し、2-アミノ体(目的物)と1-アミノ体の混合物(1:1)0.40gを得た。これを混合物のまま10mlのエチルアルコールに溶かし、濃塩酸2.0mlを加えて2時間加熱還流した。水20ml加えたのち、減圧濃縮してエタノールを除き、

ル)プロピル)ピラゾロ(1,5-b)ピラゾールの合成

(合成スキーム)(以下においてφはフェニル基を示す)



中間体A



中間体B

熱攪拌した。反応液に酢酸エチルを添加し、抽出操作を施し、酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒除去した。残留物 21.7 g を 200 ml の THF に溶解し、10 g の 10% p d - 炭素を添加し、室温で、12 時間水素添加した。還元後、p d - 炭素を濾過し、濾過を濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトで精製しカプラー (4) の四当量母核を粉末として 18.4 g 得た。

N ( 7 . 8 / 8 )

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、発色現象処理において芳香族ノ級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、ターピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラー

ーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアノカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なつた2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

れる。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭5ノ-39853号、特開昭5ノ-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

ポリマーカプラーラテックスは単量体カプラーの重合で作つた親水性ポリマーカプラーをいつたん取り出したのち、改めて有機溶媒に溶かしたものをラテックスの形で親水性コロイド中に分散してもよいし、重合で得られた親油性ポリマーカプラーの溶液を直接ラテックスの形で分散してもよい。あるいは乳化重合法で作つたポリマーカプラーラテックスさらには懸濁液ポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンヘロゲン化銀乳剤に加えてもよい。

水可溶性ポリマーカプラーについては米国特許3,155,510号、同3,221,552号、

カプラーをヘロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30°Cないし150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散さ

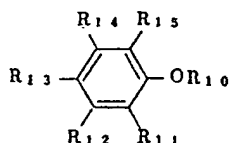
同3,299,013号、RD-19033号に記載の方法で作ることができ、ポリマーカプラーラテックスについては、親油性ポリマーカプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許3,451,820号に、乳化重合法で作つたポリマーカプラーラテックスを直接ゼラチンヘロゲン化銀乳剤に加える方法については米国特許4,080,211号、同3,370,952号、同3,926,436号、同3,767,412号、英特許1,247,688号に記載されている方法で作ることができる。

これらの方法はホモ重合体の形成および共重合体の形成にも応用できる。

本発明の好ましい実施態様は本発明のカプラーを含有するヘロゲン化銀感光材料を用いるときである。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式(II)で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

一般式(II)



但し、 $R_{10}$  は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$  は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、 $R_{13}$  はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。また  $R_{10}$  と  $R_{11}$  は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時の  $R_{12}$  はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまた  $R_{10}$  と  $R_{11}$  が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。さらにまた  $R_{13}$  と  $R_{14}$  が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時の  $R_{10}$  はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,

216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英特許公開2,066,975号明細書、特公昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400

から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ヘイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(例えば米国特許3,533,794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(例えば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの)、ブタジエン化合物(例えば米国特許4,045,229号に記載のもの)、あるいは、ベンゾオキシドール化合物(例えば米国特許3,700,455号に記載のもの)を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、

特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカラー(例えばα-ナフトール系のシアン色素形成カラー)や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に塗布されている。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が含まれる。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類、その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチ

リル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チ

オオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、テオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環核で置換されたアミノステル化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形

成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他L.F.A.Mason著Photo-graphic Chemistry (Focal Press刊、1966年)のP226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-6

4933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米田特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時にも行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)など

の多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米田特許3,042,520号、特開昭3,241,966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、灰臭化銀、塩灰臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、辺長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す)は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

また平板状でもよく、特に長さ/厚みの比の値が5以上、特に8以上の平板粒子が粒子の全投影面積の50%以上の乳剤を用いてもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒

子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許635,841号、米国特許3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、"The Theory of Photographic Process"(ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan社刊；P. Graefides(ピー・グラフィデ)著、"Chimie Photographique"(シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。

P. Graefides著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman

et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、

イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記Glaftides または Zelikmanらの著書あるいはH. Frieser編 "Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden" (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキシド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレング

リコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキシド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N'-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を

含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

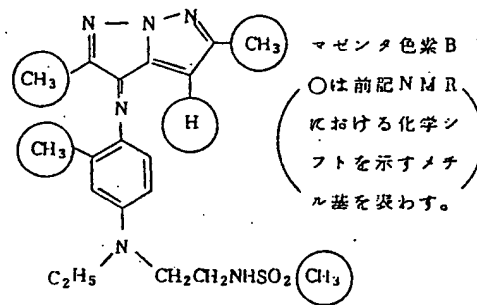
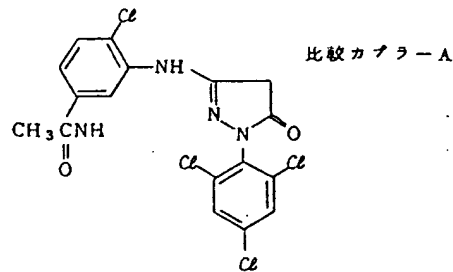
#### 実施例1

本発明のカプラー(1)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mmolを10mlのエタノールに溶解し、この中のカラー現像主薬である 4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン / 硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mmolを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で撹拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mmolを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なった。本発明カプラー(1)から得られたマゼンタ色紫のNMRスペクトルは、重クロロホルム( $\text{CCl}_3$ )中、以下の通りである。

7.33(d, 1H,  $J=8.6\text{ Hz}$ ) ppm.  
6.66~6.46(m, 2H) ppm. 6.25(s, 1H) ppm. 4.68(br, 1H) ppm. 3.68~3.2(m, 6H) ppm. 2.98(s, 3H) ppm. 2.40(s, 6H) ppm. 2.31(s, 3H) ppm. 1.22(t, 3H,  $J=6.9\text{ Hz}$ ) ppm

アンダーラインで示される4つのメチル基と芳香族水素の領域の6.25 ppmの吸収は下記構造Bを満足する。この色紫の融点は175~178°Cであつた。



マゼンタ色紫Bと比較カプラー-Aから形成されたマゼンタ色紫の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図1に示す。両者の吸収スペクトルの最高

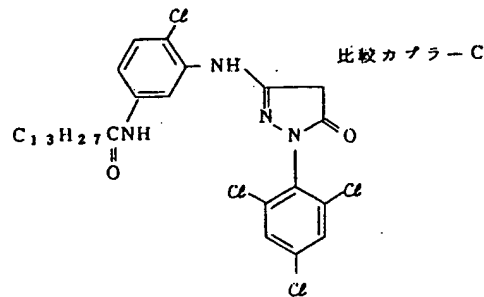
強度を1.0に規格化して比較した。

図1に示すように本発明のカプラーから得られる色紫は、単純な骨格であるにもかかわらず、マゼンタ領域に $\lambda_{\text{max}}$ を有し、比較カプラー-Aから形成される色紫に存在する400~450nm付近の副吸収がない事がわかる。

#### 実施例2

下記に示す比較カプラーC、13gにトリオクチルホスフェート15ml、酢酸エチル15mlを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を疎水性塩化銀乳剤(Br 45モル%, Cl 55モル%)300g(銀13.5g含有)と混合し、塗布用助剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、界面剤；2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-s-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1g/m<sup>2</sup>)

乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカプラー(5)を12.1g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカプラー(4)を15.2g使用し、疎水性塩化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを作成した。

上記フィルムA~Cを感光計で1000ルツクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール 15ml  
 ジエチレントリアミン5酢酸 5g  
 KBr 0.4g  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 5g  
 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30g  
 ヒドロキシルアミン硫酸塩 2g  
 4-アミノ-3-メチル-N-  
 エチル-N-β-(メタンス  
 ルホンアミド)エチルアニリ  
 ン3/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O 4.5g

水で 1000mlにする pH 10.1

#### 漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム  
 (70wt%) 150ml  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 5g  
 Na(Fe(EDTA)) 40g  
 EDTA 4g  
 水で 1000mlにする pH 6.8

処理工程 温度 時間  
 現像液 33° 3分30秒

漂白定着液 33° 1分30秒

水洗 28~35° 3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステ  
 ータスAAフィルターにて測定した。また色素像  
 の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフ  
 イルム上での吸収も顕吸収のないものであつた。

さらに上記A~Cの各試料をキセノン退色試験  
 器(20,000ルクス)で、3日間照射し、  
 照射後のマゼンタ濃度を測定した。これらの発色  
 特性および色像堅牢性の結果を表1に示す。

フイ ルム	カプラー	モル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸 収波長	濃度1.0部分の キセノン退色器照 射後の濃度
A	比較 カプラー(1)	6	2.65	536nm	0.73
B	本発明の カプラー(5)	6	2.62	519nm	0.84
C	本発明の カプラー(2)	4	3.31	525nm	0.85

本発明の新規骨格から誘導されるカプラーは、  
 従来の5-ピラゾロン型カプラーと同様に十分な

発色濃度を与え、化合物(4)で代表される二当量カ  
 プラーは少ない塗布銀量で高い発色濃度を与える  
 ことがわかる。また本発明の新規骨格から生成さ  
 れる色像の光堅牢性は従来の5-ピラゾロン型カ  
 プラーから形成される色像に比較し、堅牢である  
 ことをわかる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は吸収スペクトルである。

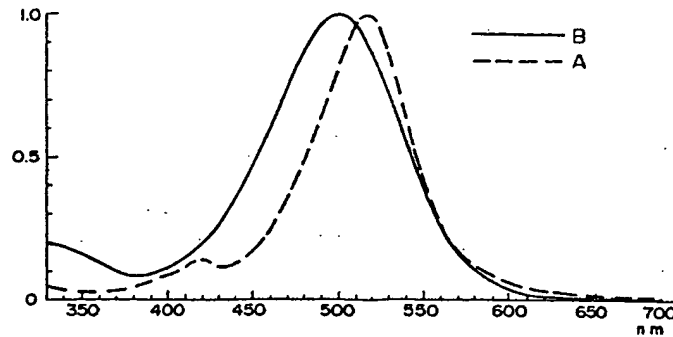
A --- 実施例1のカプラーAから生成する色素  
 の吸収スペクトルである(比較例)。

B --- 実施例1のカプラー(1)から生成する色素  
 の吸収スペクトルである(本発明)。

横軸は波長をあらわし、縦軸は吸収強度で1.  
 0に規格化されたものを示す。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

第 1 図



## 手続補正書

昭和59年 月 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第15354号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實 方式審査

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載を以下のように補正する。

1. 第6頁20行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

と補正する。

2. 第7頁3行目の

「ブチルアミド」を

「ブタンアミド」

と補正する。

3. 第7頁4行目の

「フェノキシ」ブチル」を

「フェノキシ」ブタン」

と補正する。

4. 第7頁14行目の

「N, Nの」を

「N, N-」

と補正する。

- 5 第7頁/ 6行目の  
「クシソ」を  
「クシン」

と補正する。

- 6 第/ 0頁/ 2行目の  
「フエノキシル基」を  
「フエノキシ基」

と補正する。

- 7 第/ /頁5行目の  
「スルフアモノイル」を  
「スルフアモイル」

と補正する。

- 8 第/ /頁8行目の  
「ベンジル-エトキシ」を  
「ベンジル-エーエトキシ」

と補正する。

- 9 第/ /頁/ 5行目の  
「トリアゾール」を  
「テトラゾール」

と補正する。

- 10 第/ 2頁/ 3行目の  
「チオフエニル」を  
「チエニル」

と補正する。

- 11 第/ 3頁4行目の記載を  
「-NHCOR<sub>20</sub>-CONH基 ( R<sub>20</sub> は置換また  
は」

と補正する。

- 12 第/ 3頁9行目の記載を  
「-S-R<sub>20</sub>-S-基 ( R<sub>20</sub> は置換または無置換  
の」

と補正する。

- 13 第/ 5頁/ 3行目~ / 4行目の  
「を表わす。」を  
「である。」

と補正する。

- 14 第/ 6頁7行目~ 8行目の  
「 $\alpha$ -アルアクリル酸」を  
「 $\alpha$ -アルキルアクリル酸」

と補正する。

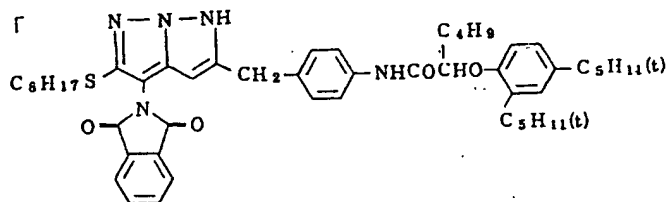
- 15 第/ 6頁/ 9行目の  
「 $\beta$ -ヒドロキシメ」を  
「 $\beta$ -ヒドロキシエチルメ」

と補正する。

- 16 第/ 6頁20行目の  
「メチレンジビス」を  
「メチレンビス」

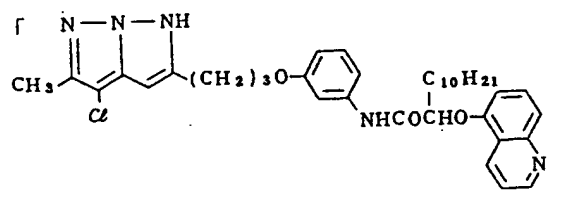
と補正する。

17. 第2 / 頁の化合物64の構造式を



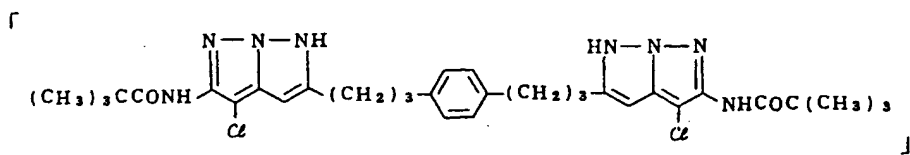
と補正する。

18. 第2 / 頁の化合物65の構造式を



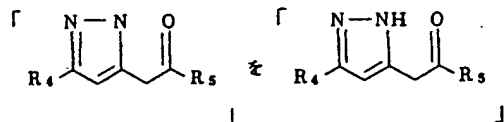
と補正する。

19. 第23 頁の化合物66の構造式を



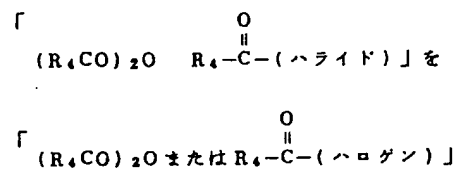
と補正する。

20. 第25 頁最上段左の化合物



と補正する。

21. 第26 頁の第2 段目の反応式中の



と補正する。

22. 第28頁10行目の  
「100°位」を  
「100°C位」

と補正する。

23. 第29頁7行目の  
「pb」を  
「Pd」

と補正する。

24. 第29頁20行目の  
「pd」を  
「Pd」

と補正する。

25. 第30頁18行目～19行目の  
「芳香族鹽素」を  
「芳香族含鹽素」

と補正する。

26. 第31頁3行目の  
「芳香族鹽素」を  
「芳香族含鹽素」

と補正する。

「オキシイミノ」  
と補正する。

32. 第34頁9行目の  
「 $\bar{O}$ 」を  
「O」

と補正する。

33. 第36頁最下段の反応式中の  
「2) pd-c (H)」を  
「2) Pd-C (H)」

と補正する。

34. 第37頁2段目の反応式中の  
「2) pd-c (H)」を  
「2) Pd-C (H)」

と補正する。

35. 第38頁10行目の  
「pd」を  
「Pd」

と補正する。

36. 第38頁12行目の  
「pd」を

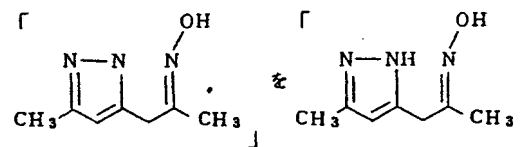
27. 第31頁7行目の  
「150°で」を  
「150°Cで」

と補正する。

28. 第31頁8行目の  
「芳香族鹽素」を  
「芳香族含鹽素」

と補正する。

29. 第32頁の反応式上段右の化合物



と補正する。

30. 第33頁8行目の  
「耐性水溶液」を  
「酸性水溶液」

と補正する。

31. 第34頁4行目の  
「オキシミノ」を

「Pd」

と補正する。

37. 第39頁4行目の  
「pd」を  
「Pd」

と補正する。

38. 第39頁6行目の  
「pd」を  
「Pd」

と補正する。

39. 第45頁3行目の  
「R13、」

を削除する。

40. 第47頁17行目～18行目の  
「ベンゾオキシドール」を  
「ベンズオキサゾール」

と補正する。

41. 第51頁5行目の  
「アミノステル」を  
「アミノステリル」

と補正する。

42 第 6 / 頁 7 行目の

「 $\text{COCl}_3$ 」を

「 $\text{CDCl}_3$ 」

と補正する。

43 第 6 3 頁 2 行目の

「幽 / 」を

「第 / 幽」

と補正する。

44 第 6 6 頁 1 0 行目の

「表 / 」を

「下表」

と補正する。

(2) 図面を別紙のように補正する。

第 1 図

